

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. September 2004 (10.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/076369 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C03C 3/089**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/001805

(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. Februar 2004 (24.02.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 07 839.8 25. Februar 2003 (25.02.2003) DE  
PCT/EP03/03158 27. März 2003 (27.03.2003) EP  
PCT/EP2004/001572 19. Februar 2004 (19.02.2004) EP  
PCT/EP2004/001670 20. Februar 2004 (20.02.2004) EP

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von AU, BW, EG, GB, IE, IL, IN, JP, KE, KP, KR, NA, NZ, PG, SG, SY, TZ, UG, US, VC, ZA, ZM): **SCHOTT GLAS** [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 5512 Mainz (DE).

(71) **Anmelder** (für AU, BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA, GB, GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, NZ, SD, SG, SL, SN, SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VC, VN, ZA, ZM, ZW): **CARL-ZEISS-STIFTUNG TRADING AS SCHOTT GLAS** [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122 Mainz (DE).

(71) **Anmelder** (für BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA, GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, JP, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, SD, SL, SN, SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN, ZM, ZW): **CARL-ZEISS-STIFTUNG** [DE/DE]; 89518 Heidenheim (DE).

(54) **Title:** ANTIMICROBIAL ACTIVE BOROSILICATE GLASS

(54) **Bezeichnung:** ANTIMIKROBIELL WIRKENDES BROSILICATGLAS

(57) **Abstract:** The invention relates to an antibacterial borosilicate glass having the following composition in relation to an oxide base: 40-80 mass % SiO<sub>2</sub>, 5-40 mass % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-10 mass % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 30 mass % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0-25 mass % Li<sub>2</sub>O, 0-25 mass % Na<sub>2</sub>O, 0-25 mass % K<sub>2</sub>O, 0-25 mass % CaO, 0-15 mass % MgO, 0-15 mass % SrO, 0-15 mass % BaO, 0-30 mass % ZnO, 0-5 mass % Ag<sub>2</sub>O, 0-10 mass % CuO, 0-10 mass % GeO<sub>2</sub>, 0-15 mass % TeO<sub>2</sub>, 0-10 mass % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-10 mass % J, 0-10 mass % F. The percentage sum ZnO + Ag<sub>2</sub>O + CuO + GeO<sub>2</sub> + TeO<sub>2</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ranges from 5 to 70 mass %.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein antimikrobiell wirkendes Borosilicatglas mit nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis, SiO<sub>2</sub> 40 - 80 Gew.-%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 - 40 Gew.-%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 - 10 Gew., P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0 - 30 Gew., Li<sub>2</sub>O 0 - 25 Gew., Na<sub>2</sub>O 0-%, 0 - 25 Gew., K<sub>2</sub>O 0 - 25 Gew.-%, CaO 0 - 25 Gew., MgO 0 - 15 Gew.-%, SrO 0 - 15 Gew.-%, BaO 0 - 15 Gew. NnO 0-%, 0 - 30 Gew. Ag<sub>2</sub>O 0 - 5 Gew.-%, CuO 0 - 10 Gew.-%, GeO<sub>2</sub> 0 - 10 Gew.-%, TeO<sub>2</sub> 0 - 15 Gew.-%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 - 10 Gew. %, J 0 - 10 Gew. %, F 0 - 10 Gew.-%, wobei die Summe ZnO + Ag<sub>2</sub>O + CuO + GeO<sub>2</sub> + TeO<sub>2</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zwischen 5 und 70 Gew.-% liegt.



**WO 2004/076369 A2**

(72) Erfinder; und

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **ZIMMER, José** [DE/DE]; Ringgasse 29, 55218 Ingelheim (DE). **FECHNER, Jörg** [DE/DE]; Hindenburgstrasse 43, 55118 Mainz (DE). **SENESCHAL, Karine** [DE/DE]; Berliner Strasse 39, 55131 Mainz (DE). **BEIER, Wolfram** [DE/DE]; Windhäuser Weg 4a, 55270 Essenheim (DE).

(74) Anwalt: **WEITZEL & PARTNER**; Friedenstrasse 10, 89522 Heidenheim (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

## Antimikrobiell wirkendes Borosilikatglas

Die Erfindung betrifft antimikrobielle Gläser, Glaskeramiken, insbesondere  
Glaspulver und Glaskeramikpulver, Glasfasern, Glasgranulate, Glaskugeln auf Basis  
5 von Borosilikatgläsern, die eine antimikrobielle Wirkung aufweisen.

Aus der US 5290544 sind wasserlösliche Gläser für die Anwendungen in  
kosmetischen Produkten mit sehr geringem SiO<sub>2</sub> und sehr hohem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
beziehungsweise hohem B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalten bekannt. Die Gläser weisen eine  
10 Silberkonzentration > 0,5 Gew.-% auf. Der Nachteil dieser Gläser ist darin zu sehen,  
dass sie eine extrem niedrige hydrolytische Beständigkeit aufweisen und daher  
insbesondere als Pulver dazu neigen mit Luftfeuchtigkeit zu reagieren. Dies  
erschwert die Lagerung und Verarbeitung dieser Glaspulver. In Wasser lösen sich  
diese Pulver in der Regel komplett auf. Hierbei werden Ag- und/oder Cu-Ionen  
15 freigesetzt, die antibakteriell wirken. Auch in JP-A-92178433A werden wasserlösliche  
Glaspulver mit einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt < 37 Gew.-% als Polymerzusatz mit hohen  
Silberkonzentrationen > 1 Gew.-% beschrieben.

Antimikrobielle Borosilikatgläser werden in nachfolgenden Schriften beschrieben:

20 JP-A-00203876

JP-A-01226139

JP-A-95048142

JP-A-95025635

25 JP-A-11029343

JP-A-61133813

JP-A-11029343

In den bisher als biozide eingesetzten Gläsern handelt es sich um Gläser mit einem  
30 relativ geringen SiO<sub>2</sub>-und relativ hohen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalten, um eine möglichst hohe  
Reaktivität der Gläser zu erreichen.

Die JP 11029343 beschreibt silberfreie Gläser, die einen Zinkgehalt größer als 25 Gew.-% enthalten. Nachteilig sind die hohe Kristallisationsneigung und die damit verbundene relativ schwierige Herstellung der Gläser. Des Weiteren haben die in dieser Schrift offenbarten Gläser einen Na<sub>2</sub>O-Gehalt der geringer als 4 Mol -% ist.

5

Bei allen im Stand der Technik zitierten Gläsern handelt es sich des Weiteren nicht um definiert entmischte Gläser. Die im Stand der Technik zitierten Gläser haben den Nachteil, dass keine gezielte Langzeitabgabe beispielsweise von Ag erreicht werden kann.

10

Eine erste Aufgabe der Erfindung ist es die Nachteile des Standes zu vermeiden und ein antimikrobiell wirkendes Glas bereitzustellen, dass biozid wirkende Ionen bzw. Komponenten freisetzt und dessen Löslichkeit bzw. Ionenabgabeverhalten im flüssigen, insbesondere wässrigen Medien definiert eingestellt werden kann.

15

Das Glas bzw. die hieraus gewonnene Glaskeramik bzw. das hieraus gewonnene Glas- oder Glaskeramikpulver soll gegenüber Bakterien, Pilzen, Algen sowie Viren eine biozide, mindestens jedoch eine biostatische Wirkung aufweisen. Gelöst wird die Aufgabe durch ein Glas mit einer Glaszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 3. Des Weiteren stellt die Erfindung auch eine antimikrobielle Glaskeramik sowie ein hieraus erhaltenes Glaspulver zur Verfügung.

20

Die erfindungsgemäßen Gläser bzw. hieraus gewonnene Glaskeramiken sind in der Regel definiert entmischte Gläser und weisen den Vorteil auf, dass durch den Entmischungsgrad, die Reaktivität definiert eingestellt werden kann.

25

Die erfindungsgemäßen Gläser zeichnen sich dadurch aus, dass eine definierte Langzeitabgabe von Ionen, bspw. Ag-Ionen erreicht wird, beispielsweise dadurch, dass die erfindungsgemäße Borosilikatglaszusammensetzung in eine schneller lösliche Phase und eine langsamer lösliche Phase entmischt ist. Ein weiterer Vorteil von zweiphasigen Systemen liegt darin, dass die unlösliche bzw. schwerlösliche Phase zusätzlich die mechanische Festigkeit in z. B. Polymeren erhöhen kann. Die

30

schwerer lösliche Phase kann beispielsweise in einem Polymeren ein versteifendes dreidimensionales „Gitter“ bilden.

In einer bevorzugten Ausführung zeigt das Glas beziehungsweise hieraus gewonnene Glaskeramiken, Glaskeramikpulver oder Glaspulver der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine biozide, zumindest jedoch biostatische Wirkung, ist jedoch im Kontakt mit dem Menschen hautverträglich, und toxikologisch weitgehend unbedenklich.

10 Für diese bestimmten Anwendungen werden besondere Anforderungen an die Reinheit des Glases, der hieraus gewonnenen Glaskeramik bzw. des Glaskeramikpulvers gestellt, damit die toxikologische Unbedenklichkeit gewährleistet ist. Die Belastung durch Schwermetalle sollte hierfür möglichst gering sein.

15 Erstrebenswerte Maximalkonzentrationen im Bereich kosmetischer Produkte sind z.B. Pb < 20 ppm, Cd < 5ppm, As < 5ppm Sb < 10ppm, Hg <1ppm, Ni <10 ppm. Diese Materialien werden insbesondere zu Erzielung einer antimikrobiellen Wirkung z. B. in der Medizin- und Lebensmitteltechnik verwendet

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführung enthält das erfindungsgemäße Glas bzw. die hieraus erhaltene Glaskeramik bzw. das Glas- oder Glaskeramikpulver auch Schwermetalle, die Schwermetallionen freisetzen und daher in direktem Kontakt mit dem Menschen nicht verwendet werden sollen. Diese Materialien werden insbesondere zu Erzielung einer stark bioziden Wirkung z. B. in Polymeren, Farben und Lacken oder Anti-Fouling Produkte verwendet

25 Da die Glasmatrix sich aus der Gruppe der Nicht-Schwermetalle zusammensetzt und Schwermetalle zur Erzielung einer besonders starken bioziden Wirkung lediglich für bestimmte Anwendungszwecke zugemischt werden, ist das Glas bzw. die Glaskeramik bzw. das hieraus gewonnene Glas- bzw. Glaskeramikpulver für sich genommen gegenüber dem Menschen nicht toxisch. Unter Glaspulver werden in dieser Anmeldung allgemein alle Arten von Pulver verstanden, also auch Glasfasern, Glasgranulat, Glaskugeln etc. verstanden.

Insbesondere bei mehrphasigen Gläsern und/oder Mischungen von Gläsern unterschiedlicher Zusammensetzung kann ein komplexer zeitlicher Verlauf der bioziden Wirkung eingestellt werden. Dies ist auf die Einstellbarkeit der Löslichkeit und Ionenabgabe zurückzuführen, und zwar in Abhängigkeit von der  
5 Glaszusammensetzung der einzelnen Gläser einer Mischung bzw. der einzelnen Glasphasen in einem mehrphasigen System.

Im Gegensatz zu hoch-alkalihaltigen antimikrobiellen Glaspulvern liegt der pH im Neutralen bis schwach basischen Bereich.

10

Bei Kontakt mit Wasser findet bei den erfindungsgemäßen Gläsern bzw. den hieraus gewonnenen Glaskeramiken, Glas- oder Glaskeramikpulvern ein Ionenaustausch zwischen Glasoberfläche und einem flüssigem Medium, beispielsweise  $H_2O$ , die das Glas- oder die Glaskeramik umgibt, statt.

15

Außerdem lösen sich die unterschiedlichen Phasen entsprechend ihrer hydrolytischen Beständigkeit mehr oder weniger schnell in der Lösung und setzen, dadurch ebenfalls Ionen frei.

20

Durch Variation der glasbildenden, das heißt der netzwerkbildenden Komponenten kann die Lösegeschwindigkeit des gesamten Netzwerkes eingestellt werden. Diese kann bis zur kompletten Auflösung des Glases gehen. So wird z. B. durch Erniedrigung des  $SiO_2$ -Gehaltes bei gleichzeitiger Erhöhung der Alkali- oder Erdalkaligehalte bzw. des Bor-Gehaltes die Löslichkeit der Gläser erhöht.

25

Eine effektive antimikrobielle Wirkung wird in Form eines Glaspulvers mit geringer Korngröße erzielt. Dies ist auf die Einstellung der reaktiven Oberfläche in Abhängigkeit von der Korngröße zurückzuführen.

30

In einer besonders bevorzugten Ausführung sind die erfindungsgemäßen Gläser phasenentmischt, d. h. es bilden sich mindestens zwei Phasen innerhalb des Glases mit unterschiedlichen Zusammensetzungen aus. Diese Phasenentmischung kann schon bei der Glasschmelze erzeugt werden oder um bevorzugte Phasenanteile

beziehungsweise größere entmischte Bereiche zu erhalten auch in einem nachfolgenden Temperschritt an den Glasbändern, das heißt den Ribbons bzw. am Pulver durchgeführt werden. Diese so erzeugten zwei oder mehr Phasen innerhalb des Glases können glasig oder kristallin sein.

5 Die Morphologie, d. h. die Größe und geometrische Ausprägung der Entmischungstrukturen im Glas kann durch Temperungen beeinflusst und eingestellt werden.

10 Durch die unterschiedlichen Beständigkeiten dieser Phasen kommt es zu einem unterschiedlichen Abgabeverhalten in wässrigen Systemen, d. h. biozid aktive Ionen werden aus den unterschiedlichen Phasen unterschiedlich schnell freigesetzt.

15 Durch Phasenentmischung kann eine hochreaktive Phase und eine in der Reaktivität reduzierte Phase generiert werden. Die weniger reaktive Phase kann hierbei auch die hochreaktive lösliche Phase zumindest teilweise gegenüber Umwelteinflüssen abschirmen.

20 Die hochreaktive ist beispielsweise eine boratreiche Phase, während die verzögert reaktive Phase eine silikatische Phase ist.

25 Nachfolgend werden unterschiedliche phasenentmischte Gefüge beschrieben, die von der Erfindung umfasst werden.

25 Die Entmischungsgefüge können spinodal oder binodal sein. Es können Durchdringungs- bzw. Tröpfchengefüge entstehen.

30 Für Gefüge mit 2 Phasen sind prinzipiell drei Fälle vorstellbar:

In einem ersten Fall ist die hydrolytische Beständigkeit der ersten Phase größer als die der zweiten Phase.

30 Wird die zweite Phase aus der ersten schneller herausgelöst als die erste abgebaut werden kann, so entsteht in diesem Fall Porosität. Hierdurch wird der Abbauvorgang

der zweiten Phase zusätzlich durch Diffusionsprozesse in der Porosität mit beeinflusst.

5 Falls die erste Phase überhaupt nicht abgebaut wird und es sich bei der zweiten Phase um ein Einlagerungsgefüge mit Strukturen im Nanometerbereich handelt, wird trotz der hohen Löslichkeit der zweiten Phase eine Langzeitabgabe über die diffusionskontrollierte Abgabe aus dem Inneren des Gefüges erreicht.

10 In einem zweiten Fall ist die hydrolytische Beständigkeit von erster und zweiter Phase im Wesentlichen identisch. In einem derartigen Fall lösen sich die Partikel gleichmäßig auf.

15 In einem dritten Fall ist die hydrolytische Beständigkeit der ersten Phase geringer als die der zweiten Phase. Dann werden Partikel der zweiten Phase in der charakteristischen Entmischungsgröße abgegeben.

20 Befindet sich beispielsweise Silber in den beiden Phasen können unterschiedliche Abgabegeschwindigkeiten des Silbers aus den unterschiedlichen Phasen eingestellt werden. Beispielsweise kann eine schnelle mit einer langsamen kontinuierlichen Silberabgabe kombiniert werden, so dass für einen langen Zeitraum eine kontinuierliche Abgabe erreicht wird.

25 Ein weiterer Vorteil der Erzeugung einer hochreaktiven Phase durch Phasenentmischung ist, dass sich dieses System aufgrund seiner Gesamtzusammensetzung sich vergleichsweise einfach erschmelzen lässt, wohingegen eine Erschmelzung der sich bei der Entmischung bildenden Einzelphasen nur relativ schwer in der jeweils in den beiden Phasen vorliegenden Zusammensetzung geschmolzen werden kann, da die Kristallisationsneigung und/oder die Schmelztemperaturen hoch sind.

30 Gemäß der Erfindung zeigen auch Borosilikatgläser mit einem hohen  $\text{SiO}_2$  und einem niedrigen  $-\text{B}_2\text{O}_3$ -Anteil, die sich leicht schmelzen lassen, eine biozide Wirkung, wenn die Partikelgrößen entsprechend klein sind. Hierbei sind die

Partikelgrößen bevorzugt  $< 100\mu\text{m}$  und kleiner  $< 40\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt  $< 20\mu\text{m}$  und  $< 10\mu\text{m}$ . In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Partikel  $< 5\mu\text{m}$  und  $< 2\mu\text{m}$  bzw. eine Phasenentmischung in diesen Gläsern die Reaktivität steigert.

5

Das ungetemperte Ausgangsglas enthält  $\text{SiO}_2$  als Netzwerkbildner zwischen 40-80 Gew.%, besonders bevorzugt 40-77, ganz besonders bevorzugt 50-77 Gew.%.  $\text{SiO}_2$ . Bei niedrigeren Konzentrationen nimmt die spontane Kristallisationsneigung stark zu und die chemische Beständigkeit stark ab. Bei höheren  $\text{SiO}_2$ -Werten kann die Kristallisationsstabilität abnehmen und die Verarbeitungstemperatur wird deutlich erhöht, so dass sich die Heißformgebungs- und Schmelzeigenschaften verschlechtern.

10

$\text{B}_2\text{O}_3$  wird dem Glas zugesetzt um die Stabilität des Glasnetzwerkes und damit der Reaktivität des Glases einzustellen. Außerdem ist es notwendig um eine definierte Entmischung des Glases in mindestens zwei Phasen herbeizuführen. weiterhin besitzt  $\text{B}_2\text{O}_3$  antimikrobielle Eigenschaften die die Wirkung der antimikrobiell wirksamen Ionen synergistisch unterstützen.

15

$\text{Na}_2\text{O}$  wird als Flussmittel beim Schmelzen des Glases eingesetzt. Des weiteren beeinflusst  $\text{Na}_2\text{O}$  die hydrolytische Beständigkeit des Glases und ist ein Ionenaustauschpartner für  $\text{H}^+$  - Ionen in wässrigen Lösungen. Hierdurch wird maßgeblich der pH-Wert in Lösungen oder Suspensionen, in die das Glaspulver gegeben wird, beeinflusst.

20

$\text{K}_2\text{O}$  und/oder  $\text{Li}_2\text{O}$  wirkt als Flussmittel beim Schmelzen des Glases. Lithium- und Kaliumionen können darüber hinaus in wässrigen Systemen durch Ionenaustausch gegen  $\text{H}^+$  abgegeben werden und beeinflussen damit den pH dieser Systeme

25

30 Durch den Gehalt an Alkalionen, bspw.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  die einen Ionenaustausch mit der wässrigen Lösung durchführen, kann der pH-Wert in wässriger Lösung bzw.

Suspension eingestellt werden.

Durch den gezielten Einbau von Netzwerkwandlern wie z. B. Alkalioxiden wird die Netzwerkbildung unterbrochen und die Reaktivität des Glases eingestellt, da bei 5 hohem Na<sub>2</sub>O-Gehalt das Netzwerk lockerer ist und insoweit zusätzlich eingebrachte biozid wirkende Ionen wie Zn, Ag leichter abgegeben werden können.

Als besonders bevorzugt haben sich für die entmischten Systeme Na<sub>2</sub>O Gehalte zwischen 5 und 15 Gew.% herausgestellt.

10

Auch alkalifreie antimikrobielle Borosilicatgläser sind möglich. Hier übernehmen Erdalkaliionen viele Funktionen der Erdalkaliionen, beispielsweise die des Netzwerkwandlers.

15

Durch Kombination der netzwerkmodifizierenden Ionen wie z. B. Na, Ca, Zn, etc. die durch Ionenaustausch mit umgebendem wässrigen Medium zu einem Anstieg des pH-Wertes führen und der über Schmelzparameter einstellbaren „sauren“ nicht verbrückender OH-Gruppen des Boroxids die den pH-Wert senken, kann der resultierende pH-Wert des Systems im Bereich zwischen 6 – 8 definiert eingestellt 20 werden.

20

Liegt eine Glaszusammensetzung vor, bei der eine antimikrobielle Wirkung des Glases durch Ionen wie Zink oder auch geringe Gehalte an Silber verursacht wird, so wird diese antimikrobielle Wirkung zusätzlich durch freigesetzte Alkaliionen, wie 25 beispielsweise Na, K oder Erdalkaliionen unterstützt.

25

Für Anwendungen in Bereichen, in denen das Glas, die hieraus gewonnene Glaskeramik oder Glas- oder Glaskeramikpulver, in Kontakt mit dem Menschen kommen, beispielsweise bei Anwendungen im Bereich der Medizin, der Kosmetik 30 etc., ist das Glas bevorzugt frei von anderen Schwermetallen. Bei derartigen Anwendungen werden bevorzugt auch besonders reine Rohstoffe verwendet.

Die biozide bzw. biostatische Wirkung des erfindungsgemäßen Glases beziehungsweise hieraus gewonnenen Glaspulvers beziehungsweise der aus diesen Ausgangsgläsern gewonnenen erfindungsgemäßen Glaskeramiken wird durch die Ionenfreisetzung in einem flüssigen Medium, insbesondere in Wasser, verursacht.

5 Die Gläser beziehungsweise die hieraus erhaltenen Glaspulver und Glaskeramiken weisen gegenüber Bakterien, Pilzen sowie Viren eine biozide Wirkung auf. Diese Wirkung wird insbesondere durch das Vorhandensein von Zink und/oder Silber verursacht. Weiterhin kann die Abgabe von Bor sich ebenfalls antimikrobiell auswirken.

10

Neben der Abgabe spielt die in die Systeme eingebrachte antimikrobielle Glasoberfläche auch eine Rolle. Die antimikrobielle Wirkung der Glasoberfläche beruht ebenfalls auf dem Vorhandensein von antimikrobiell wirkenden Ionen. Weiterhin ist aber auch bekannt, dass Oberflächenladungen, d. h. das Zetapotential von Pulvern eine antimikrobielle Wirkung insbesondere auf Gram negative Bakterien haben kann. So geht von positiven Oberflächenladungen auf Gram negative Bakterien eine antimikrobielle Wirkung aus, das positive Oberflächenladungen Bakterien anziehen, aber Gram negative Bakterien nicht auf Oberflächen mit positivem Zetapotential wachsen, d. h. sich vermehren können. Diesbezüglich wird 15 auf Bart Gottenbos et al. Materials in Medicine 10 (1999) 853-855 Oberfläche von Polymeren verwiesen.

20

Antimikrobielle Effekte in Pulvern mit positiver Oberflächenladung werden in Speier et al. Journal of Colloid and Interface Science 89 68-76 (1982) Kenawy et al. Journal 25 of controlled release 50, 145-52 (1998) beschrieben.

30

Für Anwendungen in Bereichen, in denen kein direkter Kontakt mit dem Menschen vorliegt, können die erfindungsgemäßen Gläser bzw. Glaspulver bzw. Glaskeramiken zur Erzielung einer besonders starken bioziden Wirkung auch Schwermetallionen in höherer Konzentration aufweisen. Derartige Schwermetallionen sind Ag, Cu, Ge, Te und Cr. Gläser bzw. Glaspulver beziehungsweise Glaskeramiken gemäß der Erfindung können Polymeren, Farben und Lacken und Anti-Fouling Produkten zugegeben werden.

Über den  $P_2O_5$ -Gehalt kann die chemische Beständigkeit des Glases und damit die Ionenabgabe in wässrigen Medien zusätzlich eingestellt werden. Der  $P_2O_5$ -Gehalt liegt zwischen 0 und 30 Gew %. Bei höheren  $P_2O_5$ -Werten als 30 Gew.-% wird die hydrolytische Beständigkeit der Glaskeramik zu gering.

$B_2O_3$  ist als Netzwerkbildner enthalten und beeinflusst insbesondere bei höheren Konzentrationen maßgeblich die chemische Beständigkeit als auch das Entmischungsverhalten des Glases. Weiterhin unterstützt es die antimikrobielle Wirksamkeit des Glases.

Die Menge an  $Al_2O_3$  sollte kleiner 10 Gew. % sein um eine nicht zu hohe chemische Beständigkeit zu erreichen.

Zur Verstärkung bzw. Erzielung der antibakteriellen Eigenschaften der Glas sowie zur Förderung oder Initiierung von speziellem Entmischungsverhalten können weitere Ionen wie z. B. der Elemente Ag I, Ce, Cu, Cr, Ge, Te, Br, Cl in Konzentrationen kleiner 15 Gew % enthalten sein.

Die Zugabe von Silber führt sehr oft zu Verfärbungen des Glases. Eine derartige Verfärbung kann vermieden werden, wenn dem Glas Silber im Gemenge in oxidativ wirksamer Form, z. B. als Silbernitrat ( $AgNO_3$ ) zugesetzt wird. Weiterhin wird das Glas bevorzugt unter oxidierenden Bedingungen, z. B. mittels Sauerstoff-Bubbling erschmolzen, um im Glas einen oxidierenden Zustand zu erreichen und somit eine Reduktion des  $Ag^+$  zu metallischem  $Ag^0$  zu vermeiden. Dies kann auch durch Wanneneinstellungen erreicht werden, wie z. B. durch oxidative Brennereinstellungen. Mit einer derartigen Verfahrensführung kann bei Zugabe von Silber eine Verfärbung sowohl im Glas als auch bei der Weiterverarbeitung im Polymer vermieden werden. Auch andere Komponenten wie z. B. Alkalien, Erdalkalien können bevorzugt als oxidativ wirksame Komponenten wie z. B. Nitrate,

Peroxide etc. dem Gemenge zugesetzt werden. Die dargestellte Verfahrensführung zur Vermeidung von Verfärbungen des Glases kann auch bei anderen Gläsern, die Ag enthalten angewandt werden, beispielsweise Phosphatgläser mit folgender Zusammensetzung in Gew - % auf Oxidbasis:

5

|    |                                |                   |
|----|--------------------------------|-------------------|
|    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | > 66 – 80 Gew.-%  |
|    | SO <sub>3</sub>                | 0 – 40 Gew.-%     |
|    | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0 – 1 Gew.-%      |
|    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | > 6,2 – 10 Gew.-% |
| 10 | SiO <sub>2</sub>               | 0 – 10 Gew.-%     |
|    | Na <sub>2</sub> O              | > 9 – 20 Gew.-%   |
|    | CaO                            | 0 – 25 Gew.-%     |
|    | MgO                            | 0 – 15 Gew.-%     |
|    | SrO                            | 0 – 15 Gew.-%     |
| 15 | BaO                            | 0 – 15 Gew.-%     |
|    | ZnO                            | > 0 – 25 Gew.-%   |
|    | Ag <sub>2</sub> O              | 0 – 5 Gew.-%      |
|    | CuO                            | 0 – 10 Gew.-%     |
|    | GeO <sub>2</sub>               | 0 – 10 Gew.-%     |
| 20 | TeO <sub>2</sub>               | 0 – 15 Gew.-%     |
|    | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0 – 10 Gew.-%     |
|    | J                              | 0 – 10 Gew.-%     |
|    | F                              | 0 – 3 Gew.-%      |

25

oder Sulphosphatgläsern mit folgender Zusammensetzung in Gew - % auf Oxidbasis:

|    |                                |                |
|----|--------------------------------|----------------|
|    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 15 - 60 Gew.-% |
|    | SO <sub>3</sub>                | 5 – 40 Gew.-%  |
|    | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0 – 20 Gew.-%  |
| 30 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0 – 10 Gew.-%  |
|    | SiO <sub>2</sub>               | 0 – 10 Gew.-%  |

|    |                                |               |
|----|--------------------------------|---------------|
|    | Li <sub>2</sub> O              | 0 – 25 Gew.-% |
|    | Na <sub>2</sub> O              | 0 – 25 Gew.-% |
|    | K <sub>2</sub> O               | 0 – 25 Gew.-% |
|    | CaO                            | 0 – 40 Gew.-% |
| 5  | MgO                            | 0 – 15 Gew.-% |
|    | SrO                            | 0 – 15 Gew.-% |
|    | BaO                            | 0 – 15 Gew.-% |
|    | ZnO                            | 0 – 45 Gew.-% |
|    | Ag <sub>2</sub> O              | 0 – 5 Gew.-%  |
| 10 | CuO                            | 0 – 10 Gew.-% |
|    | GeO <sub>2</sub>               | 0 – 10 Gew.-% |
|    | TeO <sub>2</sub>               | 0 – 15 Gew.-% |
|    | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0 – 10 Gew.-% |
|    | J                              | 0 – 10 Gew.-% |
| 15 | F                              | 0 – 5 Gew.-%  |

wobei die

Summe ZnO+Ag<sub>2</sub>O+CuO+GeO<sub>2</sub>+TeO<sub>2</sub>+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+J im Bereich >0,01 bis 45 Gew-% liegt.

Die Gesamtgehalte an Nitrat im Rohstoffgemenge betragen bevorzugt mehr als 0,5 oder 1 Gew-%, besonders bevorzugt mehr als 2,0 Gew-%, ganz bevorzugt mehr als 3,0 Gew-%.

Weiterhin können Ionen wie Ag, Cu, Au, Li zur Einstellung der Hochtemperaturleitfähigkeit der Schmelze und damit zur verbesserten Schmelzbarkeit mit HF-Schmelzverfahren als Zusätze enthalten sein.

Farbgebende Ionen wie z.B. Fe, Cr, Co, V, Ce, Cu, Er und Ti können einzeln oder kombiniert in einer Gesamtkonzentrationen kleiner 1 Gew % enthalten sein.

Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung soll ein möglichst wasserunlösliches antimikrobielles Glas mit hoher fungizider Wirkung bereitgestellt werden.

Überraschenderweise wurde eine besonders starke fungizide Wirkung festgestellt, 5 wenn die Glaszusammensetzungen Germanium und/oder Tellur mit einem Anteil größer 10 ppm, aber kleiner 15 Gew.-% enthielten. Bevorzugt ist ein Bereich größer 10 ppm, aber kleiner 5 Gew.-%, besonders bevorzugt größer 10 ppm, aber kleiner 1,5 Gew.-%, insbesondere besonders bevorzugt größer 10 ppm, aber kleiner 0,9 Gew.-%.

10

Diese hohe fungizide Wirkung wurde insbesondere auch bei wasserunlöslichen Silicatgläsern mit einem Anteil  $\text{SiO}_2$  35 – 70 Gew.-% gefunden.

15

Die extrem starke fungizide und antimikrobielle Wirkung des Glases ergibt sich aus einem synergistischen Effekt zwischen der fungiziden und antimikrobiellen Wirkung von Tellur und/oder Germanium sowie eventuell vorhandener Schwermetallionen Ag, Cu, Zn und der Wirkung durch Ionenaustausch des Glases. Durch Reaktionen an der Oberfläche des Glases werden Alkalien des Glases durch H<sup>+</sup>-Ionen des wässrigen Mediums ausgetauscht. Die fungizide und antimikrobielle Wirkung des Ionenaustausches beruht unter anderem auf einer Erhöhung des pH-Wertes und 20 dem osmotischen Effekt auf Mikroorganismen.

20

Ionenaustauschbare Gläser, wie hier beschrieben, wirken in wässrigen Medien antimikrobiell durch pH-Wert Erhöhung durch Ionenaustausch zwischen Na und Ca und den H<sup>+</sup> Ionen der wässrigen Lösung sowie durch ionenbedingte Beeinträchtigung des Zellwachstums, insbesondere den osmotischen Druck oder die Störung von Stoffwechselvorgängen der Zellen. Je nach Partikelgröße, Konzentration und der Zusammensetzung des Pulvers können pH Werte von bis zu 25 13 erreicht werden.

30

Bei den Tellur- und Germanium-haltigen Silicatgläsern enthält die Glaszusammensetzung  $\text{SiO}_2$  als Netzwerkbildner zwischen 35 – 70 Gew.-%. Bei niedrigeren Konzentrationen nimmt die hydrolytische Beständigkeit stark ab, so dass das Mahlen in wässrigen Medien nicht mehr ohne signifikante Auflösung des Glases

gewährleistet ist. Bei höheren Werten kann die Kristallisationsstabilität abnehmen und die Verarbeitungstemperatur wird deutlich erhöht, so dass sich die Schmelz- und Heißformgebungseigenschaften verschlechtern.

5 Na<sub>2</sub>O wird bei den Silicatgläsern als Flussmittel beim Schmelzen des Glases eingesetzt. Bei Konzentrationen kleiner 5 % wird das Schmelzverhalten negativ beeinflusst. Außerdem wirkt der notwendige Mechanismus des Ionenaustausches nicht mehr hinreichend um eine antimikrobielle Wirkung zu erzielen. Bei höheren Na<sub>2</sub>O-Konzentrationen als 30 Gew.-% ist eine Verschlechterung der chemischen 10 Resistenz bzw. hydrolytischen Beständigkeit insbesondere in Verbindung einer Abnahme des SiO<sub>2</sub>-Anteils zu beobachten.

15 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist bei den Silicatgläsern ein Netzwerkbildner und kann die Kristallisationsstabilität erhöhen. Die Konzentrationen sollten nicht oberhalb von 15 Gew.-% liegen, da ansonsten die chemische Beständigkeit des Silicatglases zu stark abnimmt. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verbessert die Oberflächenreaktivität der Gläser. Durch den Gehalt an P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kann der pH-Wert der Suspension in wässrigen Medien eingestellt werden.

20 CaO verbessert bei den Silicatgläsern die chemische Beständigkeit insbesondere im leicht alkalischen Bereich und ist daher notwendig um eine Auflösung des Glases in wässrigen Medien zu verhindern.

25 K<sub>2</sub>O-Zugaben begünstigen die Austauschbarkeit des Natriums bzw. Kalium kann selber gegen H<sup>+</sup>-Ionen ausgetauscht werden.

Die Menge an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kann bei Silicatgläsern zur Erhöhung der Kristallisationsstabilität bis zu maximal 8 Gew.-% hinzugegeben werden.

30 ZnO ist eine wesentliche Komponente für die Heißformgebungseigenschaften des Silicatglases. Es verbessert die Kristallisationsstabilität und erhöht die Oberflächenspannung. Außerdem kann es den antibakteriellen Effekt unterstützen. Bei geringen SiO<sub>2</sub>-Gehalten erhöht es die Kristallisationsstabilität. Zur Erzielung einer fungiziden sowie antimikrobiellen Wirkung können zusätzlich zum Germanium bzw.

Tellur bis zu 8 Gew.-% ZnO enthalten sein. Eine bevorzugte Ausführung enthält kleiner 4 Gew.-% ZnO oder kleiner 2 Gew.-%. Ausführungen kleiner 1 Gew.-% oder 0,5 Gew.-% bzw. kleiner 0,1 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

5 Sowohl bei den Germanium- bzw. Tellur-haltigen Borosilikatgläsern, wie den Silicatgläsern, sind  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  antibakterielle Zusätze, die synergistisch die intrinsische antibakterielle Wirkung des Grundglases – entweder des Silicatglases oder des Borosilikatglases – verstärken, so dass verhältnismäßig geringe Konzentrationen von  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  zugesetzt werden müssen, um eine starke 10 fungizide Wirkung zu erreichen.

Die Summe der Gehalte von  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  ist kleiner 15 Gew.-%, insbesondere kleiner 5 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführung ist die Menge kleiner 2 Gew.-%, bevorzugt 1 Gew.-%. Eine besonders bevorzugte Ausführung enthält Mengen von 15 kleiner 0,5, insbesondere 0,2 Gew.-%. Eine besonders bevorzugte Ausführung enthält Gehalte von kleiner 0,1, bevorzugt 0,05, insbesondere 0,01 Gew.-%. Die untere wirksame Menge von  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  ist 0,001 Gew.-%.

20 Die Summe der Gehalte an  $\text{TeO}_2$  und  $\text{GeO}_2$  in Gläsern, die mehr als eine dieser Komponenten enthalten, liegt aufgrund synergistischer Effekte jeweils unterhalb den zugesetzten Mengen in Gläsern, die jeweils nur eine dieser Oxidkomponenten, also alleine  $\text{GeO}_2$  oder  $\text{TeO}_2$  enthalten. Besondere Vorteile der Te- und Ge-Zugabe liegen auch bei der Herstellung der Glaszusammensetzungen mittels 25 Hochfrequenzverfahren, da hierdurch die Ankoppelbarkeit der Schmelze erhöht wird.

25 Durch eine Kombination der pH-Wirkung und der Ge-, Te-Abgabe kann eine erhebliche Steigerung der fungiziden und antimikrobiellen Wirkung in den Tellur- und Germanium-haltigen Glaszusammensetzungen erzielt werden, die über die Summe der Einzelwirkungen deutlich hinausgeht. Die in das Produkt freigesetzte 30 Konzentration von Te-Ionen kann hierbei deutlich unter 1 ppm liegen.

Die Einbringung des Te bzw. Ge kann hierbei entweder bereits bei der Schmelze durch entsprechende Tellur-/ Germaniumsalze erfolgen oder aber durch Ionenaustausch des Glases nach der Schmelze.

5 Die innerhalb des beanspruchten Zusammensetzungsbereiches liegenden Tellur- bzw. Germanium-haltigen Gläser erfüllen alle Anforderungen bezüglich eines Einsatzes in den Bereichen Papierhygiene, Kosmetik, Farben, Lacken, Putzen, Medizinprodukte, kosmetische Anwendungen, Nahrungsmittelzusatz sowie Verwendung von Deoprodukten.

10 Das Glas bzw. die Glaskeramik wird üblicher Weise als Pulver eingesetzt, wobei durch einen Mahlprozess Partikelgrößen < 100um erhalten werden. Als zweckmäßig haben sich Partikelgrößen < 50 um bzw. < 20 um erwiesen. Besonders geeignet sind Partikelgrößen < 10um sowie kleiner 5 um. Als ganz besonders geeignet haben sich Partikelgrößen < 1 um herausgestellt.

15 Der Mahlprozess kann sowohl trocken als auch wässrigen oder in nichtwässrigen Mahlmedien durchgeführt werden.

20 Mischungen verschiedener Glaspulver oder Glaskeramiken aus dem Zusammensetzungsbereich mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Korngrößen sind möglich, um Effekte wie z. B. die Freisetzungsraten oder die Langzeitfreisetzung zu kombinieren. So kann z. B. ein Glas mit geringer hydrolytischer Beständigkeit zur Erzielung einer schnellen Kurzzeitwirkung mit einem Glas höherer hydrolytischer Beständigkeit zur gleichzeitigen Erzielung einer Langzeitabgabe kombiniert werden. Ähnliche Effekte können durch Kombination unterschiedlicher Partikelgrößen oder Partikelgrößenverteilungen realisiert werden

25 30 Für die Abgabe von bioziden Ionen sind sowohl Ionenaustauschprozesse mit dem Wasser oder anderen Lösungsmitteln als auch Auflösungsvorgänge des Glaspulvers verantwortlich.

Die Einstellung des zeitlichen Abgabeverhaltens wird gesteuert durch die Partikelgröße und damit die spezifische Oberfläche der Pulver, die Korngrößenverteilungen sowie die Glaszusammensetzung.

5 Im Unterschied zu den vollständig löslichen Gläsern wird die Abgabe ebenfalls den Ionenaustausch in wässrigen Systemen mit beeinflusst. So werden z. B.  $\text{Ag}^+$  Ionen durch  $\text{H}^+$  - Ionen im Glas ersetzt.

10 Es ist bekannt, dass Oberflächenladungen eine antimikrobielle Wirkung erreichen können. Nicht komplett lösliche Glaspartikel können zusätzlich einen antimikrobiellen Effekt durch ihre Oberflächenladung erzielen. Mikroben werden angezogen und an der Glasoberfläche durch Ionen und oder lokal hohe pH-Werte abgetötet bzw. vermehren sich nicht mehr.

15 Die erfindungsgemäßen Gläser zeichnen sich trotz ihrer relativ hohen hydrolytischen Beständigkeit durch einen ausreichend großen antimikrobiellen Effekt aus. Hierdurch können die hygrokopische Eigenschaften der wasserlöslichen Gläser weitgehend reduziert oder vermieden werden, die nachteilig für Transport und Lagerbedingungen dieser Gläser sind.

20 Die hier beschriebenen Gläser beziehungsweise hieraus gewonnenen Glaskeramiken, Glaskeramikpulver oder Glaspulver sind insbesondere für eine Verwendung in Medizinischen Produkten, in Farben und Lacken, in Putzen, Gipse, Keramiken, Zementen und Beton, Bodenbeläge, in Anti-Fouling Produkten, in 25 kosmetischen Produkten, Hygieneprodukte, PersonalCare-Produkte, Dentalanwendungen, Produkten zur Mundpflege und Mundhygiene, in Polymere, Lebensmittelverarbeitung, in Lebensmittel geeignet.

30 Insbesondere eignen sie sich für die Verwendung in folgenden Produkten, beispielsweise als antimikrobieller Zusatz in Polymeren:  
Schneidbrettern, Handschuhe  
Mülleimer  
Messergriffe

Essbesteck, beispielsweise Chopsticks

Tablets

Tischdecken

Teppichboden

5 Kühlschränken

Lebensmittelbehälter

Spülmaschinen

Wäschetrocknern

Waschmaschinen

10 Telefone

Tastaturen, Displays

Bügeleisen

Reiskocher

Im Automobilbau sind z. B. folgende Anwendungen möglich

15 Lenkräder

Autoarmaturen

Armlehnen

Schlüssel

Türgriff

20 Ascher

Schaltgriffe

Schalter

StellknöpfeTaster

Des weiteren eignen sich die Gläser, beziehungsweise die hieraus gewonnenen

25 Glaskeramiken, Glaspulver oder Glaskeramikpulver für eine Verwendung

insbesondere als antimikrobieller Zusatz in Polymeren für

Kugelschreiber

Disketten

30 Audio- Video-Kassetten

Compact Disks (CD)

Clipboards

Des weiteren können derartige Gläser, Glaskeramiken, Glaspulver oder auch Glaskeramikpulver auch im Bereich der Bekleidungsindustrie, vorzugsweise als Zusatz zu Kunstfasern, Verwendung finden. Ein Einsatz in

- 5 Kleidungsstücken
- Socken
- Unterwäsche
- Handtüchern
- Toilettentüchern
- 10 Tapeten
- Kissenbezügen
- Kissenfüllungen
- Badekleidung
- Bademützen
- 15 Teppichböden
- ist denkbar. ,

Weitere Produkte auf Kunstfaser- oder Polymerbasis die das erfindungsgemäße Glas, die erfindungsgemäße Glaskeramik, ein hieraus gewonnenes Glas- oder  
20 Glaskeramikpulver enthalten können sind:

- Teppichböden
- Kontaktlinsen
- Kontaktlinsenhalter- Gefäße
- 25 Spielsand
- Plastikgeld
- Papiergegeld
- Spielzeug
- Armbanduhr
- 30 Taucherkleidung
- Kleber
- Kunststoffdichtungen

Insbesondere für die Verwendung in Fasern für Teppichböden ist das antimikrobielle Glaspulver als Zumischung zu den Fasern besonders geeignet.

Eine besonders bevorzugte Anwendung ist die Verwendung der beschriebenen 5 Gläser für Dentalmaterialien. Insbesondere für Zahnfüllungen, Kronen, Inlets.

Besonders bevorzugt ist hierbei die Verwendung als Compositwerkstoff mit Polymerwerkstoffen.

10 Ohne den Einsatz der beschriebenen Gläsern im Polymerbereich damit einzuschränken, gibt es Polymere, die sich besonders zur Zugabe von Bioglas eignen. Dies sind insbesondere PMMA; PVC; PTFE; Polystyrol; Polyacrylat; Polyethylen; Polyester; Polycarbonat; PGA bioabbaubares Polymer; LGA bioabbaubares Polymer oder die Biopolymere Kollagen; Fibrin; Chitin; Chitosan; 15 Polyamide; Polycarbonate; Polyester; Polyimide; Polyharnstoff; Polyurethane; Organische Fluoropolymere; Polyacrylamide und Polyacrylsäuren; Polyacrylate; Polymethacrylate; Polyolefine; Polystyrene und Styren-Copolymere; Polyvinylester; Polyvinylether; Polyvinylidenchlorid; Vinylpolymere; Polyoxymethylen; Polyaziridine; 20 Polyoxyalkylene; Synthetische Harze bzw. Alkyl-Harze, Amino-Harze, Epoxy-Harze, Phenolische-Harze oder ungesättigte Polyester-Harze; elektrisch leitende Polymere; Hochtemperatur-Polymere; anorganische Polymere; Polyphenyloxid-Silicone; Biopolymere wie beispielsweise Cellulose, Cellulose-Ester, Cellulose-Ether, Enzyme, Gelatine, natürliche Harze, Nukleinsäuren, Polysaccharide, Proteine, Seide, Stärke oder Wolle.

25 Nachfolgend soll die Erfindung anhand der Bilder sowie der Ausführungsbeispiele beschrieben werden.

Es zeigen:

30 Figur 1: eine prinzipielle Darstellung eines zweiphasigen Systems

Figur 2, 3 TEM-Aufnahmen von Gläsern mit einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1

Figur 4, 5 REM Bilder eines Glases, mit einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 12

Figur 6, 7 REM Bilder von Glasoberflächen von Gläsern mit einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 12

10 Figur 8 PEM Bild der Oberfläche eines Glases der Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 14a

Figur 9 Oberfläche eines Glases mit einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 12

15 Figur 10 Oberfläche eines Glases mit einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 12 getempert gemäß Ausführungsbeispiel 12c

20 Zunächst sollen Ausführungsbeispiele für Borosilikatgläser gemäß der Erfindung für Grundgläser gegeben werden, die keiner besonderen Behandlung zur Erzielung eines Phasenentmischten Systems unterzogen wurden.

Die Gläser wurden dadurch erhalten, dass aus den Rohstoffen ein Glas erschmolzen wurde, das anschließend zu Ribbons geformt wurde. Diese Ribbons wurden mittels Trockenmahlung zu Pulver mit einer Partikelgröße  $d_{50} = 4\mu\text{m}$  weiterverarbeitet.

25 In Tabelle 1 sind Glaszusammensetzungen in Gew.-% auf Oxidbasis erfindungsgemäßer Borosilikatgläser angegeben.

Tabelle 1:

Zusammensetzungen in Gew.-% auf Oxidbasis von erfindungsgemäßen Gläsern.

|                                | Ausf. 1 | Ausf. 2 | Ausf. 3 | Ausf. 4 | Ausf. 5 | Ausf. 6 | Ausf. 7 | Ausf. 8 | Ausf. 9 | Ausf. 10 | Ausf. 11 | Ausf. 12 | Ausf. 13 | Ausf. 14 | Ausf. 15 | Ausf. 16 | Ausf. 17 | Ausf. 18 | Ausf. 19 |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| SiO <sub>2</sub>               | 63,5    | 63,5    | 62,5    | 71      | 61      | 68,6    | 71      | 61      | 64,5    | 63       | 56       | 63,5     | 77       | 70       | 63,5     | 61       | 61       | 55       | 65       |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 30      | 29,9    | 28      | 21      | 21      | 16,6    | 32      | 36      | 25,5    | 22       | 18       | 29       | 14,5     | 10,7     | 29       | 37       | 30       | 35       | 33       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |         |         | 4       |         |         | 2,46    |         |         |         |          | 6,63     |          | 4        | 4        |          |          | 2        |          |          |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  |         |         |         |         |         | 2,45    |         |         |         |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Na <sub>2</sub> O              | 6,5     | 6,5     | 5       | 7       |         |         | 3       | 2,99    | 5       | 6,99     | 3,7      | 6,5      | 3,5      | 2,8      | 5,5      |          | 5        | 8        |          |
| Li <sub>2</sub> O              |         |         |         |         |         |         |         |         |         |          | 1,84     |          |          |          |          |          |          |          |          |
| K <sub>2</sub> O               |         |         |         |         |         |         | 4       |         |         |          | 5,64     |          | 1        | 3,6      |          |          |          |          |          |
| BaO                            |         |         |         |         |         |         |         |         |         |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| CaO                            |         |         |         |         |         | 2,94    |         |         |         |          |          |          |          | 2,1      |          |          |          |          |          |
| MgO                            |         |         |         |         |         |         |         |         |         |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| SrO                            |         |         |         |         |         |         |         |         |         |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| ZnO                            |         |         |         | 18      |         | 9,95    |         |         |         | 10       | 0,28     |          |          | 2,5      |          |          |          |          |          |
| SO <sub>3</sub>                |         |         |         |         |         |         |         |         |         |          | 5,37     |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Ag <sub>2</sub> O              | 0,1     | 0,5     | 1       |         | 0,5     | 0,05    | 0,01    | 5       | 0,01    | 0,21     | 1,0      |          |          |          | 2        | 2        | 1        | 2        | 2        |
| CuO                            |         |         |         |         |         |         |         |         |         | 2        | 2,07     |          |          |          |          |          |          |          |          |
| GeO <sub>2</sub>               |         |         |         |         |         |         |         |         |         |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| TeO <sub>2</sub>               |         |         |         |         |         |         |         |         |         | 1        | 0,04     |          |          |          |          |          | 1        |          |          |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |         |         |         |         |         |         |         |         |         | 1        | 0,01     |          |          |          |          |          |          |          |          |
| ZrO <sub>2</sub>               |         |         |         |         |         |         |         |         |         |          |          |          |          | 4,75     |          |          |          |          |          |
| Jod                            |         |         |         |         |         |         |         |         |         | 0,01     |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Br                             |         |         |         |         |         |         |         |         |         |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Cl                             |         |         |         |         |         |         |         |         |         |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |

5 Das Ausführungsbeispiel 6 in Tabelle 1 beschreibt eine Glaskeramik, die sich bei dem . Durch Temperung kann der Anteil der gebildeten Apatit-Phase beeinflusst werden. Die kristalline Phase der Glaskeramik ist eine Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – (Apatit) -Phase. Kommt die Glaskeramik, beispielsweise ein hieraus gewonnenes Glaskeramikpulver in Kontakt mit Wasser bildet sich eine Hydroxylapatitschicht aus.

10

In Tabelle 2 sind Gläser angegeben, die einem definierten Temperungsprozess unterzogen wurden. Durch diese Temperung wurde eine definierte Entmischung

erreicht. Die Gläser wurden aus den Rohstoffen wie für die jeweiligen Ausführungsbeispiele in Tabelle 1 angegeben erschmolzen und anschließend zu Ribbons geformt. Sodann wurde die in Tabelle 2 angegebene Temperung an Ribbons bei den angegebenen Temperaturen für die angegebene Zeit durchgeführt.

5 In Tabelle 2 ist für die unterschiedlichen Glaszusammensetzungen gemäß Tabelle 1 die Tempertemperatur, die Temperzeit, sowie die Größe der entmischten Bereiche, die sogenannte Entmischungsgröße angegeben.

10 Tabelle 2: Größe der entmischten Bereiche für unterschiedliche

Glaszusammensetzungen für unterschiedliche Temperaturen und Temperzeiten

| Probe     | Glaszusammensetzung<br>gemäß Tabelle 1 | Temperung an<br>Ribbons | Temperatur (°C) | Zeit (h) | Entmischs-<br>größe |
|-----------|--|-------------------------|-----------------|----------|---------------------|
| Ausf. 1-a | Ausf. 1                                | Ribbon                  | 560             | 10       | 30 nm               |
| Ausf. 1-b | Ausf. 1                                | Ribbon                  | 560             | 20       | 60 nm               |
| Ausf. 1-c | Ausf. 1                                | Ribbon                  | 620             | 10       | 40 nm               |
| Ausf. 1-d | Ausf. 1                                | Ribbon                  | 620             | 20       | 80 nm               |
| Ausf. 2-a | Ausf. 2                                | Ribbon                  | 560             | 10       | 40 nm               |
| Ausf. 2-b | Ausf. 2                                | Ribbon                  | 560             | 20       | 100 nm              |
| Ausf. 2-c | Ausf. 2                                | Ribbon                  | 620             | 10       | 70 nm               |
| Ausf. 2-d | Ausf. 2                                | Ribbon                  | 620             | 20       | 150 nm              |
| Ausf. 12a | Ausf. 12                               | Ribbon                  | 560             | 10       | 50 nm               |
| Ausf. 12b | Ausf. 12                               | Ribbon                  | 560             | 20       | 150 nm              |
| Ausf. 12c | Ausf. 12                               | Ribbon                  | 620             | 10       | 80 nm               |
| Ausf. 12d | Ausf. 12                               | Ribbon                  | 620             | 20       | 200 nm              |
| Ausf. 14a | Ausf. 14                               | Ribbon                  | 820             | 5        | 40 nm               |

15 In den Tabellen 3 bis 5 ist für unterschiedliche Ausführungsbeispiele von Glaszusammensetzungen gemäß Tabelle 1 die antimikrobielle Wirkung angegeben. Es handelt sich bei der Ermittlung der antimikrobiellen Wirkung in allen Fällen um Messungen an aus den Gläsern der jeweiligen Glaszusammensetzung erhaltenen Glaspulvern, die durch Mahlung aus dem Ribbon erhalten wurden. Eine Temperung am Ribbon wurde lediglich für das in Tabelle 3 angegebene Glaspulver angegeben. Die Start-Werte kennzeichnen die zu Beginn des Versuches eingesetzte Anzahl z. B. von 350000 E.coli-Bakterien. Ein Wert von 0 zeigt die antimikrobielle Wirkung des

erfindungsgemäßen Glases, da dann keinerlei Bakterien mehr in der Suspension nachgewiesen werden können.

Tabelle 3:

5 Antibakterielle Wirkung eines Glaspulver nach Europ. Pharmakopoe (3. Auflage) für eine Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 2 in Tabelle 1 mit einer Partikelgröße von 4 µm in einer wässrigen Suspension bei einer Konzentration von 0,01 Gew %. Das Glas wurde vor der Mahlung nicht getempert.

|         | E. coli | P. aeruginosa | S. aureus | C. albicans | A. niger |
|---------|---------|---------------|-----------|-------------|----------|
| Start   | 350000  | 250000        | 270000    | 333000      | 240000   |
| 2 Tage  | 0       | 0             | <100      | 0           | 240000   |
| 7 Tage  | 0       | 0             | 0         | 0           | 180000   |
| 14 Tage | 0       | 0             | 0         | 0           | 50000    |
| 21 Tage | 0       | 0             | 0         | 0           | 16000    |
| 28 Tage | 0       | 0             | 0         | 0           | 4000     |

10

Tabelle 4

15 Antibakterielle Wirkung eines Glaspulver nach Europ. Pharmakopoe (3. Auflage) für eine Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 12 mit einer Partikelgröße von 4 µm in einer wässrigen Suspension und einer Konzentration von 0,001 Gew.-% Das Glas wurde vor der Mahlung wie in Ausführungsbeispiel 12 c gemäß Tabelle 2 bei 620°C für 10 h am Ribbon getempert, so dass ein in zwei Phasen entmischt Glas mit einer Entmischungsgröße von 80 nm erhalten wurde.

|         | E. coli | P. aeruginosa | S. aureus | C. albicans | A. niger |
|---------|---------|---------------|-----------|-------------|----------|
| Start   | 270000  | 260000        | 260000    | 240000      | 240000   |
| 2 Tage  | 0       | 0             | 0         | < 100       | 180000   |
| 7 Tage  | 0       | 0             | 0         | 0           | 100000   |
| 14 Tage | 0       | 0             | 0         | 0           | 60000    |
| 21 Tage | 0       | 0             | 0         | 0           | 12000    |
| 28 Tage | 0       | 0             | 0         | 0           | 6000     |

20

## Tabelle 5

Antibakterielle Wirkung eines Glaspulvers nach Europ. Pharmakopoe (3. Auflage) für eine Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 11 in Tabelle 1 mit einer Partikelgröße von 4 µm in einer wässrigen Suspension und einer Konzentration von 0,1 Gew %. Das Glas wurde vor der Mahlung nicht getempert.

|         | E. coli | P. aeruginosa | S. aureus | C. albicans | A. niger |
|---------|---------|---------------|-----------|-------------|----------|
| Start   | 290000  | 220000        | 250000    | 270000      | 280000   |
| 2 Tage  | 0       | 0             | 100       | < 100       | 100000   |
| 7 Tage  | 0       | 0             | 0         | 0           | 30000    |
| 14 Tage | 0       | 0             | 0         | 0           | 22000    |
| 21 Tage | 0       | 0             | 0         | 0           | 14000    |
| 28 Tage | 0       | 0             | 0         | 0           | 14000    |

Nachfolgend wird die antimikrobielle Wirksamkeit eines Glaspulver mit einer Partikelgröße von d<sub>50</sub> 4 µm und einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 12 in Tabelle 1 für eine ungetemperte Probe und eine getemperte Probe in einem Proliferationstest gezeigt.

Bei einem Proliferationstest handelt es sich um ein Testverfahren, mit dessen Hilfe die Wirksamkeit von antimikrobiellen Oberflächen quantifiziert werden kann. Hierbei wird vereinfacht gesagt, die antimikrobielle Wirksamkeit der Oberfläche darüber charakterisiert, ob und wie viele Tochterzellen in ein umgebendes Nährmedium abgegeben werden.

Weiterhin beschrieben werden Proliferationstests für Gläser einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1 und 11 in Tabelle 1.

Als Keim wurde Staphylokokkus Epidermidis verwandt. Bei diesem Keim handelt es sich um ein Bakterium, das auf der Haut vorkommt.

Die Durchführung des Proliferationstests ist beschrieben in

T. Bechert, P. Steinrücke, G. Guggenbichler, Nature Medicine, Volume 6, Number 8, September 2000, S. 1053-1056. Bei einem Proliferationstest handelt es sich um ein Testverfahren, mit dessen Hilfe die Wirksamkeit von antimikrobielle Wirksamkeit der Oberfläche darüber charakterisiert, ob und wie viele Tochterzellen in ein

5 umgebendes Nährmedium abgegeben werden.

In Tabelle 6 ist die beobachtete Proliferation über 48 h gezeigt für ein Glaspulver mit einer Partikelgröße zwischen d50 von 4 µm und einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 12, das homogen in Polypropylen (PP) eingebracht wurde. Das

10 Glas wurde vor Mahlung keinem Temperprozess unterzogen.

Tabelle 6

Proliferation über 48 h für ein Glaspulver mit einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 12, das homogen in

15 Polypropylen (PP) eingebracht wurde

|                    | 0,20%          | 2,00%          |
|--------------------|----------------|----------------|
| Onset OD (absolut) | 11,5           | 20,7           |
| Bewertung          | antibakteriell | Antibakteriell |

Unter Onset OD wird die optische Dichte im umgebenden Nährmedium verstanden.

Durch Proliferation (Bildung von Tochterzellen) und Abgabe der Zellen von der Oberfläche in das umgebende Nährmedium erfolgt eine Beeinträchtigung der

20 Transmission des Nährmediums. Diese Absorption bei bestimmten Wellenlängen korreliert mit der antimikrobiellen Wirksamkeit der Oberfläche. Je höher der Onset OD Wert, desto stärker antimikrobiell wirksam ist die Oberfläche.

Im Vergleich hierzu zeigt Tabelle 7 die Proliferation über 48 h für ein Glaspulver mit einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 12 in Tabelle 1, das vor dem Mahlen gemäß Ausführungsbeispiel 12-c in Tabelle 2 für 10 h bei 620°C getempert wurde. Das Glaspulver wurde als definiert entmischt Pulver homogen in Polypropylen (PP) eingebracht.

Tabelle 7 Proliferation über 48 h für ein Glaspulver mit einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 12c:

|                    | 0,20%                 | 0,50%          | 2,00%                  | 5,00%                  |
|--------------------|-----------------------|----------------|------------------------|------------------------|
| Onset OD (absolut) | 13,7                  | 15,9           | 23,8                   | 32,0                   |
| Bewertung          | gering antibakteriell | antibakteriell | hoch<br>antibakteriell | hoch<br>antibakteriell |

5

Erkennbar ist, dass durch die definierte Entmischung des Glases eine Steigerung der antimikrobiellen Wirksamkeit erzielt wird.

10 Im Folgenden ist in den Tabellen 8 und 9 der Proliferationstest durchgeführt an einer Glasoberfläche einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1 und 11 gemäß Tabelle 1 als Vergleich gezeigt. Es handelt sich um Glaswürfel einer Größe von 5x5x4 mm und somit nicht um Glaspulver.

15 Die Tests erfolgten an massiven Glaswürfeln (nicht in eine Polymermatrix eingebbracht)

Tabelle 8: Proliferationstest für ein Glas einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1 in Tabelle 1

|                    | Ausf. 1    |
|--------------------|------------|
| Onset OD (absolut) | >48        |
| Bewertung          | Bakterizid |

20

Tabelle 9: Proliferationstest für ein Glas einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 11 in Tabelle 1

|                    | Ausf. 1               |
|--------------------|-----------------------|
| Onset OD (absolut) | 12,8                  |
| Bewertung          | gering antibakteriell |

In den Figuren 1 bis 10 sind erfindungsgemäße zweiphasige Glassysteme gezeigt.

Figur 1 ist eine prinzipielle Darstellung eines Gefüges. Die erste Phase (hell) ist mit 10 bezeichnet und die zweite Phase (dunkel) mit 20. Ist die hydrolytische Beständigkeit der ersten Phase sehr viel größer als die der zweiten Phase so wird die zweite Phase aus der ersten Phase schneller herausgelöst als die erste Phase abgebaut werden kann. Hierdurch entsteht Porosität, so dass der Abbauvorgang der zweiten Phase zusätzlich durch die Diffusionsprozesse in der Porosität mit beeinflusst werden. Falls die erste Phase überhaupt nicht abgebaut wird und die zweite Phase ein Einlagerungsgefüge mit Strukturen im Nanometerbereich ist, wird trotz einer hohen Löslichkeit der zweiten Phase eine Langzeitabgabe erreicht und zwar über eine diffusionskontrollierte Abgabe aus dem Inneren des Gefüges heraus. Durch den Lösevorgang in z. B. wässrigem Medium bildet sich mit definierter Geschwindigkeit, abhängig von der hydrolytischen Beständigkeit und somit der Reaktivität eine poröse Struktur aus.

Ist die hydrolytische Beständigkeit beider Phase gleich so lösen sich diese gleichmäßig auf. Ist die hydrolytische Beständigkeit der ersten Phase 10 sehr viel kleiner als die der zweiten Phase 20, so werden Partikel aus der zweiten Phase in der charakteristischen Entmischungsgröße abgegeben

In Ausführungsbeispiel 6 in Tabelle 1 wird eine Glaskeramik beschreiben, die je nach Reaktionsbedingungen Apatit bzw. auch Hydroxylapatit freisetzen kann. Die Kristallitgrößen liegen hierbei je nach Schmelz- bzw. Temperbedingungen in einer Größenordnung von 100 – 2000nm.

Die Entmischung der Gläser kann sowohl beim primären Schmelz- und Heißformgebungsprozess durch eine geeignete Wahl der Temperaturführung als auch durch nachträgliches Temperiern von Ribbons, Fritten oder Glaspulvern erzielt werden. Die Entmischungstemperaturen liegen in der Regel in einem Bereich von Tg bis zu Tg +200 °C, bevorzugt Tg +100°C, besonders bevorzugt Tg +50°C Tg bezeichnet die Transformationstemperatur gemäß Schott-Guide to Glass, second edition, p.18 – 20 oder VDI-Lexikon Werkstofftechnik (1993), S.375 - 376

Je nach gewünschtem Entmischungsgefüge können Prozessdauer und Temperatur geeignet gewählt werden.

In den Figuren 2 und 3 sind Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen (TEM-Aufnahmen) von entmischten Gläsern gezeigt. Die Figur 2 und 3 zeigen TEM-Aufnahmen von Gläsern mit einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1 in Tabelle 1 getempert gemäß Ausführungsbeispiel 1a bei 560 °C für 10 h.

Wie aus den Figuren 2 und 3 zu entnehmen ist handelt es sich bei dem in den Figuren 2 und 3 dargestellten Ausführungsbeispiel um ein zweiphasiges System. Die erste Phase ist mit 100 bezeichnet und die zweite Phase mit 200. Bei dieser Entmischung handelt es sich um eine spinodale Entmischung und demgemäß bei dem Gefüge um eine Durchdringungsstruktur.

Die Entmischung der Gläser kann sowohl beim primären Schmelz- und Heißformgebungsprozess durch eine geeignete Wahl der Temperaturlösung als auch durch nachträgliches Temperiern von Ribbons, Fritten oder Glaspulvern erzielt werden. Die Entmischungstemperaturen liegen in der Regel in einem Bereich von Tg bis zu Tg +200 °C, bevorzugt Tg +100°C, besonders bevorzugt Tg +50°C

Je nach gewünschtem Entmischungsgefüge können Prozessdauer und Temperatur geeignet gewählt werden. Diesbezüglich wird auf Tabelle 2 verwiesen.

In den Figuren 4 und 5 sind REM-Bilder eines Glases mit einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 12 gezeigt.

Figur 4 zeigt die Glasoberfläche eines Glases mit einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 12, das nicht getempert wurde. Es zeigt keine Entmischung.

Figur 5 zeigt wiederum die Glasoberfläche eines Glases einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 12, die für 1 h in Wasser

behandelt wurde. Es zeigt sich, dass die Glasoberfläche mit der umgebenden wässrigen Lösung reagiert hat und angelöst wurde.

Die Figuren 6, 7, zeigen im Vergleich REM - Bilder von Glasoberflächen von Gläsern mit einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 12 in Tabelle 1, die gemäß Ausführungsbeispiel 12-c in Tabelle 2 für 10 h bei 620 °C getempert wurden. Figur 6 zeigt eine Glasoberfläche, die keiner Einwirkung ausgesetzt wurde und Figur 7 eine Glasoberfläche, die für 1 h in Wasser behandelt wurde. Die Oberflächen sind die Oberflächen von Glaspulvern, die nach Trockenmahlung erhalten wurde. Die Partikelgröße beträgt 4 µm.

In Figur 6 ist deutlich die Entmischung in zwei Phasen erkennbar. Figur 7 zeigt dieselbe Probe nach Behandlung mit Wasser für 1 h. Die reaktive Phase wird herausgelöst und das weniger reaktive Gerüst bleibt erhalten.

Figur 8 zeigt ein TEM Bild der Oberfläche eines Glases mit einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 14 in Tabelle 1 getempert für 5 h bei 820°C.

In Figur 8 ist für das Ausführungsbeispiel 14-a eine bimodale Tröpfchen-Entmischung zu erkennen.

In Figur 9 ist für ein Glas mit einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 12 eine TEM-Aufnahme gezeigt.

In Figur 9 entsprechen die schwarzen Punkte Silber (Ag). Das Silber zeigt eine homogene Verteilung im Glas, bei der Silber nicht in einer Phase angereichert ist.

In Figur 10 ist für ein Glas mit einer Glaszusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 12 und getempert gemäß Ausführungsbeispiel 12 c in Tabelle 2 für 10 h bei 620°C eine TEM-Aufnahme gezeigt.

Das getemperte Glas in Figur 10 zeigt eine Mehrphasenentmischung. Die schwarzen Punkte zeigen an Silber angereicherte Bereiche, die sich bevorzugt in den helleren

Phasenbereichen der Glasmatrix anreichern. Im Vergleich zu Figur 9 ist erkennbar, dass das Silber nicht homogen in der Glasmatrix verteilt vorliegt. Die helleren Phasenbereiche sind an B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> angereichert und stellen die reaktivere Phase dar.

5 In nachfolgender Tabelle 10 werden die pH Werte von einem gemäß Ausführungsbeispiel 1-c getemperten Glaspulver mit einer Partikelgröße von 5 µm, in einer wässrigen Suspension und einer Konzentration von 1 Gew- % angegeben.

Tabelle 10

| pH         | nach 15 min | nach 60 | nach 360 min |
|------------|-------------|---------|--------------|
| Ausfb. 1   | 8,7         | 8,69    | 8,53         |
| Ausfb. 1-c | 8,90        | 8,82    | 8,71         |

10

In Tabelle 11 ist die Leitfähigkeit gemäß Ausführungsbeispiel 1c mit einer Korngröße von 5µm, in einer wässrigen Suspension und einer Konzentration von 1 Gew. -% angegeben.

| Leitfähigkeit | nach 15 min | nach 60 | nach 360 min |
|---------------|-------------|---------|--------------|
| Ausfb. 1      | 326         | 537     | 1080         |
| Ausfb. 1-c    | 744         | 1097    | 1364         |

15

In nachfolgender Tabelle 12 werden die pH Werte von einem gemäß Ausführungsbeispiel 12-c getemperten Glaspulver mit einer Partikelgröße von 5 µm, in einer wässrigen Suspension und einer Konzentration von 1 Gew- % angegeben.

20

Tabelle 12

| pH          | nach 15 min | nach 60 | nach 360 min |
|-------------|-------------|---------|--------------|
| Ausfb. 12   | 8,60        | 8,56    | 8,52         |
| Ausfb. 12-c | 8,68        | 8,60    | 8,54         |

In Tabelle 13 ist die Leitfähigkeit gemäß Ausführungsbeispiel 12-c mit einer Korngröße von 5µm, in einer wässrigen Suspension und einer Konzentration von 1 Gew. -% angegeben.

25

Tabelle 13

| Leitfähigkeit | nach 15 min | nach 60 | nach 360 min |
|---------------|-------------|---------|--------------|
| Ausfb. 12     | 393         | 640     | 1021         |
| Ausfb. 12-c   | 730         | 1208    | 1280         |

In Tabelle 14 ist die Ionen Freisetzung in mg/L nach kontinuierliche Auslaugung nach 5 1 Stunde, nach 24 Stunde, nach 72 Stunde und nach 168 Stunde gemäß Ausführungsbeispiel 2-c mit einer Korngröße von 5µm, in einer wässrigen Suspension und einer Konzentration von 1 Gew.-% angegeben.

Tabelle 14

| nach 1 Std (mg/L) | SiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ag   |
|-------------------|------------------|-------------------|-------------------------------|------|
| Ausf.2            | 227              | 1283              | 6929                          | 0,63 |
| Ausf.2-c          | 781              | 3384              | 14019                         | 6,1  |

| nach 24 Std (mg/L) | SiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ag    |
|--------------------|------------------|-------------------|-------------------------------|-------|
| Ausf.2             | 121              | 74                | 274                           | 0,035 |
| Ausf.2-c           | 164              | 37,6              | 36,1                          | 0,44  |

| nach 72 Std (mg/L) | SiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ag   |
|--------------------|------------------|-------------------|-------------------------------|------|
| Ausf.2             | 70,8             | 23,8              | 60,8                          | 0,02 |
| Ausf.2-c           | 61,3             | 4,6               | 4,70                          | 0,36 |

| nach 168 Std (mg/L) | SiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ag   |
|---------------------|------------------|-------------------|-------------------------------|------|
| Ausf.2              | 51,4             | 9,5               | 14,1                          | 0,01 |
| Ausf.2-c            | 16,3             | 2,62              | 2,89                          | 0,3  |

Unter kontinuierlicher Auslaugung wird in dieser Anmeldung verstanden, dass nach z. B. 72 Std Wasserdurchfluss, bei dem Glas gemäß Ausführungsbeispiel 2c beispielsweise noch 0,36 mg/l Silber freigesetzt werden.

Erkennbar ist, dass das entmischte Glas deutlich mehr Bor, Natrium und insbesondere Silber-Ionen als das nicht entmischte Glas am Anfang den Auslaugung freisetzt. Durch dieniedrigere chemische Beständigkeit der Bor, Natrium sowie Silber enthaltenden Phase, wird die antimikrobielle Wirksamkeit erhöht.

5

Die borhaltige Phase ist die hochreaktive Phase des 2 Phasen Systems mit einer sehr schnellen Silberionen-Freisetzung, bzw. einer sehr starken kurzfristigen antimikrobiellen Wirkung. Die silicatehaltige Phase, durch ihre höher chemische Beständigkeit sorgt für eine langsame Silberfreisetzung und die Langzeit -

10

antimikrobielle Wirkung des Glases.

15

In Tabelle 15 ist die Silber-Ionen Freisetzung in mg/L nach ständiger bzw. kontinuierlicher Auslaugung nach 1 Stunde, und nach 24 Stunde mit einer Korngröße von 5µm, in einer wässrigen Suspension und einer Konzentration von 1 Gew.-% angegeben.

Tabelle 15

| Silber Freisetzung in mg/L | 1 Std | 24 Std |
|----------------------------|-------|--------|
| Ausf. 12                   | 9     | 10,8   |
| Ausf. 12-c                 | 32,9  | 68,6   |
| Ausf. 15                   | 28,5  | 23,5   |
| Ausf. 19                   | 28,5  | 50,5   |

20

Nachfolgend sollen Ausführungsbeispiele für Tellur- bzw. Germanium-haltige Glaszusammensetzungen gegeben werden. Derartige Zusammensetzungen sind in Tabelle 16 angegeben. Die Gläser gemäß Tabelle 12 wurden aus den Rohstoffen in einem Platintiegel bei 1600°C erschmolzen und zu Halbzeug oder Ribbons verarbeitet. Die Ribbons wurden in einer Trommelmühle auf Korngrößen von bis zu 4 um gemahlen. Korngrößen unter 4 um wurden mit Attritormahlungen in wässrigen oder nicht wässrigen Medien erreicht.

25

Tabelle 16: Zusammensetzungen (Synthesewerte) und Eigenschaften von erfindungsgemäßen Tellur- oder Germanium-haltigen Gläsern.

|                                | 2   | 3   | 4     | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12 | 13   | 14   | 15   | 16  |
|--------------------------------|-----|-----|-------|------|------|------|------|------|------|------|----|------|------|------|-----|
| SiO <sub>2</sub>               | 43  | 43  | 43    | 35   | 53,6 | 58,4 | 58,4 | 58,4 | 45   | 45   | 63 | 63   | 62,5 | 65   | 66  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 7   | 7   | 7     | 6    | 6    | 6    | 6    | 6    | 6    | 5,5  |    |      |      |      |     |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |     |     |       |      |      |      |      |      |      |      | 30 | 29,5 | 28   | 32,8 | 26  |
| CaO                            | 25  | 25  | 25    | 29,5 | 20,2 | 17,8 | 17,8 | 17,8 | 24,5 | 23,5 |    |      |      |      |     |
| Na <sub>2</sub> O              | 25  | 25  | 25    | 29,5 | 20,2 | 17,8 | 17,8 | 17,8 | 29,9 | 24,5 | 6  | 6    | 7    | 0    | 4,7 |
| TeO <sub>2</sub>               | 0,5 | 1,0 | 0,001 | 1,0  | 5,0  | 0,01 | 0,1  | 0,1  | 0,1  | 0,1  | 0  | 0,5  | 0,1  | 0,2  | 0,1 |
| GeO <sub>2</sub>               |     |     |       |      |      | 0,1  |      |      | 0,5  | 2    | 0  |      |      | 2    |     |
| ZnO                            | 0   | 0   | 0     | 0    | 0    | 0    | 5    | 0    | 0    | 0    |    |      |      |      | 3   |
| CuO                            | 0   | 0   | 0     | 0    | 0    | 0    | 0    | 2    | 0    | 0    |    |      |      |      |     |
| K <sub>2</sub> O               | 0   | 0   | 0     | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |    |      |      |      |     |
| MgO                            | 0   | 0   | 0     | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |    |      |      |      |     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0   | 0   | 0     | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |    |      |      |      |     |
| Ag <sub>2</sub> O              |     |     |       |      |      | 0,1  | 0,1  | 0,5  | 1    | 0    | 1  | 1    | 0,9  |      | 0,2 |

Die antibakterielle Wirkung des Ausführungsbeispiels 2 aus Tabelle 2 in 1,0 - Gew.-% wässriger Suspension eines Pulvers mit 4 µm Korngröße ist nach Europ. Pharmakopoe 3. Auflage:

Tabelle 17: 1,0 Gew.-% wässrige Suspension Ausführungsbeispiel 2:

| Start   | E. coli<br>350000 | P. aeruginosa<br>250000 | S. aureus<br>270000 | C. albicans<br>330000 | A. niger<br>240000 |
|---------|-------------------|-------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|
| 2 Tage  | 0                 | 0                       | 0                   | 0                     | 36000              |
| 7 Tage  | 0                 | 0                       | 0                   | 0                     | 100                |
| 14 Tage | 0                 | 0                       | 0                   | 0                     | 0                  |
| 21 Tage | 0                 | 0                       | 0                   | 0                     | 0                  |
| 28 Tage | 0                 | 0                       | 0                   | 0                     | 0                  |

Tabelle 18: Antibakterielle Wirkung der Pulver nach Ausf.6, 1,0 - Gew. % wässrige Lösung Europ. Pharmakopoe 3. Auflage:

| Start   | E. coli | P. aeruginosa | S. aureus | C. albicans | A. niger |
|---------|---------|---------------|-----------|-------------|----------|
| Start   | 350000  | 250000        | 270000    | 330000      | 240000   |
| 2 Tage  | 0       | 0             | 0         | 0           | 0        |
| 7 Tage  | 0       | 0             | 0         | 0           | 0        |
| 14 Tage | 0       | 0             | 0         | 0           | 0        |
| 21 Tage | 0       | 0             | 0         | 0           | 0        |
| 28 Tage | 0       | 0             | 0         | 0           | 0        |

Tabelle 19: Antibakterielle Wirkung der Pulver nach Ausf.12, 0,001 Gew.-% wässrige Lösung Europ. Pharmakopoe 3. Auflage:

| Start   | E. coli | P. aeruginosa | S. aureus | C. albicans | B. niger |
|---------|---------|---------------|-----------|-------------|----------|
| Start   | 350000  | 250000        | 270000    | 330000      | 240000   |
| 2 Tage  | 0       | 0             | 100       | 0           | 130000   |
| 7 Tage  | 0       | 0             | <100      | 0           | 50000    |
| 14 Tage | 0       | 0             | 0         | 0           | 24000    |
| 21 Tage | 0       | 0             | 0         | 0           | 2800     |
| 28 Tage | 0       | 0             | 0         | 0           | 2100     |

5

Tabelle 20: Antibakterielle Wirkung der Pulver nach Ausf.13, 0,001 Gew.-% wässrige Lösung Europ. Pharmakopoe 3. Auflage:

| Start   | E. coli | P. aeruginosa | S. aureus | C. albicans | C. niger |
|---------|---------|---------------|-----------|-------------|----------|
| Start   | 350000  | 250000        | 270000    | 330000      | 240000   |
| 2 Tage  | 0       | 0             | 0         | 0           | 3800     |
| 7 Tage  | 0       | 0             | 0         | 0           | 100      |
| 14 Tage | 0       | 0             | 0         | 0           | 0        |
| 21 Tage | 0       | 0             | 0         | 0           | 0        |
| 28 Tage | 0       | 0             | 0         | 0           | 0        |

10

## Patentansprüche

1. Antimikrobiell wirkendes Borosilikatglas mit nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis

|    |                                |                |
|----|--------------------------------|----------------|
| 5  | SiO <sub>2</sub>               | 40 – 80 Gew.-% |
|    | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 5 – 40 Gew.-%  |
|    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0 – 10 Gew.- % |
|    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0 – 30 Gew.-%  |
|    | Li <sub>2</sub> O              | 0 – 25 Gew.-%  |
| 10 | Na <sub>2</sub> O              | 0 – 25 Gew.-%  |
|    | K <sub>2</sub> O               | 0 – 25 Gew.-%  |
|    | CaO                            | 0 – 25 Gew.-%  |
|    | MgO                            | 0 – 15 Gew.-%  |
|    | SrO                            | 0 – 15 Gew.-%  |
| 15 | BaO                            | 0 – 15 Gew.-%  |
|    | ZnO                            | 0 – 30 Gew.-%  |
|    | Ag <sub>2</sub> O              | 0 – 5 Gew.-%   |
|    | CuO                            | 0 – 10 Gew.-%  |
|    | GeO <sub>2</sub>               | 0 – 10 Gew.-%  |
| 20 | TeO <sub>2</sub>               | 0 – 15 Gew.-%  |
|    | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0 – 10 Gew.-%  |
|    | J                              | 0 – 10 Gew.-%  |
|    | F                              | 0 – 10 Gew-%   |

wobei die

25 Summe ZnO + Ag<sub>2</sub>O + CuO + GeO<sub>2</sub> + TeO<sub>2</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zwischen 5 und 70 Gew.-% liegt.

2. Antimikrobiell wirkendes Borosilikatglas mit nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis:

|    |                                |                |
|----|--------------------------------|----------------|
| 30 | SiO <sub>2</sub>               | 60 – 80 Gew.-% |
|    | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 10 – 50 Gew.-% |
|    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0 – 10 Gew.- % |
|    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0 – 30 Gew.-%  |

|    |                                |               |
|----|--------------------------------|---------------|
|    | Li <sub>2</sub> O              | 0 – 25 Gew.-% |
|    | Na <sub>2</sub> O              | 0 – 25 Gew.-% |
|    | K <sub>2</sub> O               | 0 – 25 Gew.-% |
|    | CaO                            | 0 – 25 Gew.-% |
| 5  | MgO                            | 0 – 15 Gew.-% |
|    | SrO                            | 0 – 15 Gew.-% |
|    | BaO                            | 0 – 15 Gew.-% |
|    | ZnO                            | 0 – 30 Gew.-% |
|    | Ag <sub>2</sub> O              | 0 – 5 Gew.-%  |
| 10 | CuO                            | 0 – 10 Gew.-% |
|    | GeO <sub>2</sub>               | 0 – 10 Gew.-% |
|    | TeO <sub>2</sub>               | 0 – 15 Gew.-% |
|    | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0 – 10 Gew.-% |
|    | J                              | 0 – 10 Gew.-% |
| 15 | F                              | 0 – 10 Gew.%  |

wobei die

Summe ZnO + Ag<sub>2</sub>O + CuO + GeO<sub>2</sub> + TeO<sub>2</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zwischen 10 und 75 Gew.-% liegt.

20 3. Antimikrobiell wirkendes Borosilicatglas, mit nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis:

|    |                                |                |
|----|--------------------------------|----------------|
|    | SiO <sub>2</sub>               | 61 – 75 Gew.-% |
|    | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 20 – 40 Gew.-% |
|    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0 – 10 Gew.- % |
| 25 | Li <sub>2</sub> O              | 0 – 12 Gew.-%  |
|    | Na <sub>2</sub> O              | 0 – 15 Gew.-%  |
|    | K <sub>2</sub> O               | 0 – 25 Gew.-%  |
|    | CaO                            | 0 – 25 Gew.-%  |
|    | MgO                            | 0 – 15 Gew.-%  |
| 30 | SrO                            | 0 – 15 Gew.-%  |
|    | BaO                            | 0 – 15 Gew.-%  |
|    | ZnO                            | 0 – 30 Gew.-%  |
|    | Ag <sub>2</sub> O              | 0 – 5 Gew.-%   |

|                                |               |
|--------------------------------|---------------|
| CuO                            | 0 – 10 Gew.-% |
| GeO <sub>2</sub>               | 0 – 10 Gew.-% |
| TeO <sub>2</sub>               | 0 – 15 Gew.-% |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0 – 10 Gew.-% |
| 5 J                            | 0 – 10 Gew.-% |
| F                              | 0 – 10 Gew.%  |

wobei die

Summe ZnO + Ag<sub>2</sub>O + CuO + GeO<sub>2</sub> + TeO<sub>2</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zwischen 10 und 65 Gew.-% liegt.

10

4. Antimikrobiell wirkendes Borosilikatglas gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, Summe ZnO + Ag<sub>2</sub>O + CuO + GeO<sub>2</sub> + TeO<sub>2</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zwischen 0,01 und 30 Gew.-% liegt.
  
- 15 5. Antimikrobiell wirkendes Borosilicatglas gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Glaszusammensetzung Na<sub>2</sub>O im Bereich >0 bis <7 Gew-% umfassen.
  
- 20 6. Antimikrobiell wirkendes Borosilicatglas gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Glaszusammensetzung Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Bereich >3 bis <7 Gew-% umfassen.
  
- 25 7. Antimikrobiell wirkendes Borosilicatglas gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gläser mindestens 2 Phasen innerhalb des Glases mit unterschiedlichen Zusammensetzungen ausbilden, wobei eine erste Phase hochreaktive Phase und eine zweite verzögert reaktive Phase ausgebildet wird.
  
- 30 8. Antimikrobiell wirkendes Borosilicatglas gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die erste hochreaktive Phase eine boratreiche Phase und die zweite verzögert reaktive Phase eine silikatische Phase ist.

9. Antimikrobiell wirkendes Borosilikatglas gemäß einem der Ansprüche 7 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in der boratreichen Phase Ag gegenüber der silikatischen Phase angereichert ist.

5 10. Fungizides und antimikrobielles Glas mit folgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis

|                                |         |
|--------------------------------|---------|
| SiO <sub>2</sub>               | 35 – 70 |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0-8     |
| Na <sub>2</sub> O              | 0 – 30  |
| K <sub>2</sub> O               | 0 – 5   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 1– 15   |
| CaO                            | 4 – 30  |
| TeO <sub>2</sub>               | 0 – 10  |
| Ag <sub>2</sub> O              | 0 – 2   |
| GeO <sub>2</sub>               | 0 – 10  |
| ZnO                            | 0 – 8   |
| CuO                            | 0 – 5   |
| MgO                            | 0 – 8   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0 – 7   |

dadurch gekennzeichnet, dass die Summe TeO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> größer 10 ppm und kleiner 15 Gew.-% ist.

10

11. Fungizides und antimikrobielles Glas mit folgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis

|                               |         |
|-------------------------------|---------|
| SiO <sub>2</sub>              | 35 – 60 |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0-8     |
| Na <sub>2</sub> O             | 5 – 30  |
| K <sub>2</sub> O              | 0 – 5   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 1– 15   |
| CaO                           | 4 – 30  |

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| TeO <sub>2</sub>               | 0 – 10 |
| Ag <sub>2</sub> O              | 0 – 2  |
| GeO <sub>2</sub>               | 0 – 10 |
| ZnO                            | 0 – 8  |
| CuO                            | 0 – 5  |
| MgO                            | 0 – 8  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0 – 7  |

dadurch gekennzeichnet, dass die Summe TeO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> größer 10 ppm und kleiner 15 Gew.-% ist.

5 12. Fungizides und antimikrobielles Glas nach einem der Ansprüche 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe TeO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> größer 10 ppm und kleiner 5 Gew.-% ist.

10 13. Fungizides und antimikrobielles Glas oder Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe TeO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> größer 10 ppm und kleiner 3 Gew.-% ist.

15 14. Fungizides und antimikrobielles Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe TeO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> größer 10 ppm und kleiner 1,5 Gew.-% ist.

20 15. Fungizides und antimikrobielles Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe TeO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> größer 10 ppm und kleiner 0,9 Gew.-% ist.

16. Antimikrobielle wirkende Glaskeramik, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausgangsglas ein Glas gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 ist.

25 17. Antimikrobiell wirkendes Glas – oder Glaskeramikpulver, dadurch gekennzeichnet, dass das Glaspulver ein Glas mit einer Glaszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 umfasst oder

das Glaskeramikpulver eine Glaskeramik gemäß Anspruch 16.

18. Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glas- oder Glaskeramikpartikel im Mittel < 20 µm ist.
19. Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glaspartikel des Glaspulvers im Mittel < 10 µm ist.
- 10 20. Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glaspartikel des Glaspulvers im Mittel < 5 µm ist.
- 15 21. Antimikrobiell wirkendes Glas- oder Glaskeramikpulver nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Glaspartikel des Glaspulvers im Mittel < 1 µm ist.
- 20 22. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramikpulver oder Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Verwendung in Kosmetikprodukten.
- 25 23. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramikpulver oder Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Verwendung in Deodorantprodukten.
24. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramikpulver oder Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Verwendung in medizinischen Produkten und Präparaten.
- 30 25. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramikpulver oder Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Verwendung in Kunststoffen und Polymeren.

26. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramikpulver oder Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Verwendung im Bereich der Papierhygiene.

5

27. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramikpulver oder Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Verwendung in Nahrungsmitteln.

10

28. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramikpulver oder Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Verwendung in Reinigungsmitteln.

15

29. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramikpulver oder Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Verwendung in Farben und Lacken.

20

30. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramikpulver oder Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Verwendung in Putzen, Gipsen, Keramiken, Zementen und Beton.

25

31. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramikpulver oder Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Verwendung in Produkten der Mundhygiene, Zahnpflege, Mundpflege, Gaumenhygiene, Gaumenpflege.

30

32. Antimikrobiell wirkendes Glas oder Glaspulver oder Glaskeramikpulver oder Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Verwendung in Anti-Fouling-Produkten.

33. Kosmetische Formulierung, umfassend wenigstens 0,2 Gew-% eines Glases, einer Glaskeramik, eines Glas- oder Glaskeramikpulvers, wobei das Glas oder das Ausgangsglas der Glaskeramik eine Zusammensetzung gemäß einem der

Ansprüche 1-21 umfasst.

34. Medizinische Formulierung, umfassend wenigstens 0,2 Gew-% eines Glases, einer Glaskeramik, eines Glas- oder Glaskeramikpulvers, wobei das Glas oder das Ausgangsglas der Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1-21 umfasst.

5

35. Deodorant, umfassend wenigstens 0,2 Gew-% eines Glases, einer Glaskeramik, eines Glas- oder Glaskeramikpulvers, wobei das Glas oder das Ausgangsglas der Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1-21 umfasst.

10

36. Produkte im Bereich der Papierhygiene, umfassend wenigstens 0,2 Gew-% eines Glases, einer Glaskeramik, eines Glas- oder Glaskeramikpulvers, wobei das Glas oder das Ausgangsglas der Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1-21 umfasst.

15

37. Nahrungsmittel umfassend wenigstens 0,2 Gew-% eines Glases, einer Glaskeramik, eines Glas- oder Glaskeramikpulvers, wobei das Glas oder das Ausgangsglas der Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1-21 umfasst.

20

38. Reinigungsmittel, umfassend wenigstens 0,2 Gew-% eines Glases, einer Glaskeramik, eines Glas- oder Glaskeramikpulvers, wobei das Glas oder das Ausgangsglas der Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1-21 umfasst.

25

39. Farben und Lacke, umfassend wenigstens 0,2 Gew-% eines Glases, einer Glaskeramik, eines Glas- oder Glaskeramikpulvers, wobei das Glas oder das Ausgangsglas der Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1-21 umfasst.

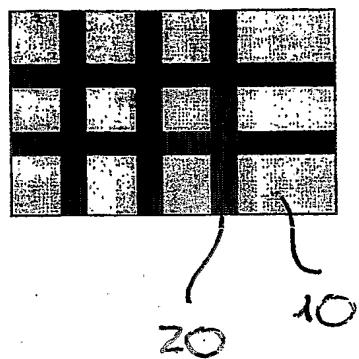
30

40. Putze, Zemente, Beton umfassend wenigstens 0,2 Gew-% eines Glases, einer Glaskeramik, eines Glas- oder Glaskeramikpulvers, wobei das Glas oder das Ausgangsglas der Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1-21 umfasst.

41. Produkte der Mundhygiene, Zahnpflege, Gaumenhygiene, Gaumenpflege umfassen wenigstens 0,2 Gew-% eines Glases, einer Glaskeramik, eines Glas- oder Glaskeramikpulvers, wobei das Glas oder das Ausgangsglas der Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1-21 umfasst.

5

42. Kunststoffprodukt, insbesondere Polymer, insbesondere Kunstfaser umfassen wenigstens 0,2 Gew-% eines Glases, einer Glaskeramik, eines Glas- oder Glaskeramikpulvers, wobei das Glas oder das Ausgangsglas der Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1-21 umfasst.

**Fig. 1**

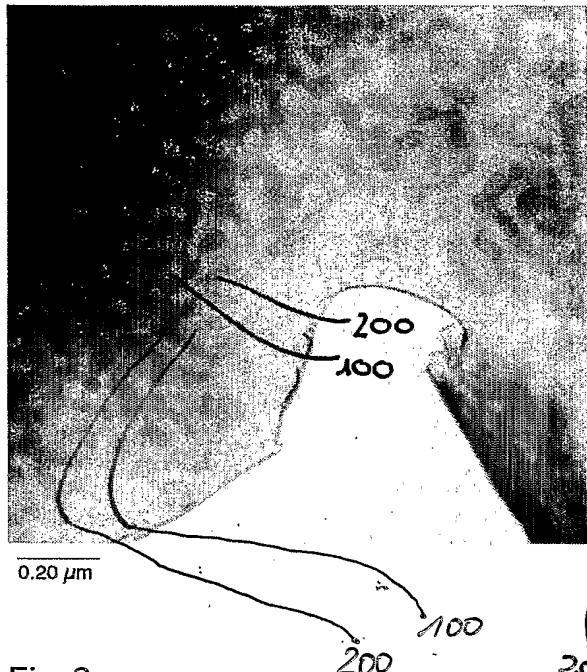


Fig. 2

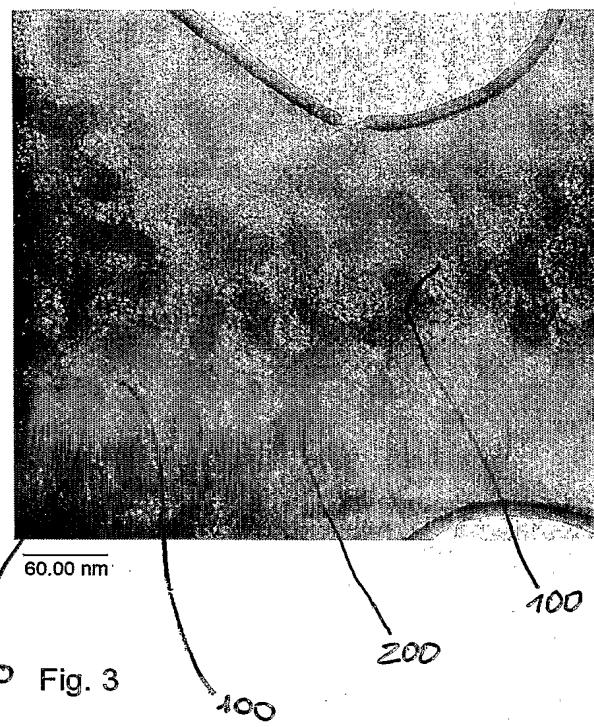


Fig. 3

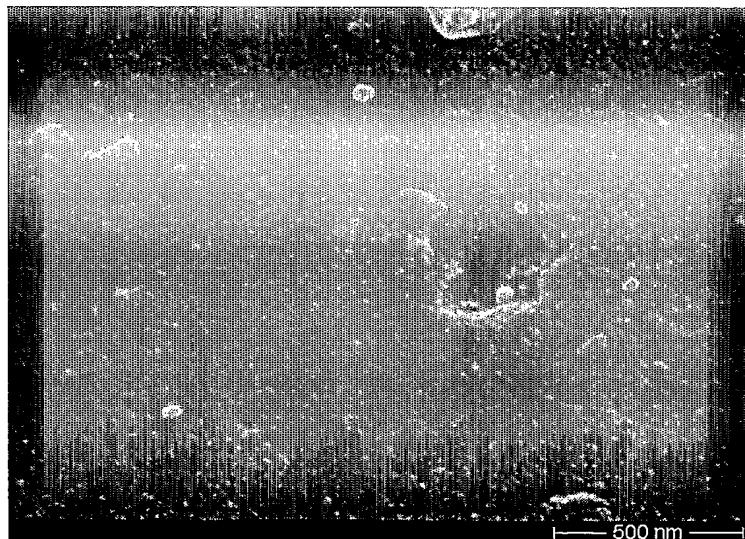


Fig. 4

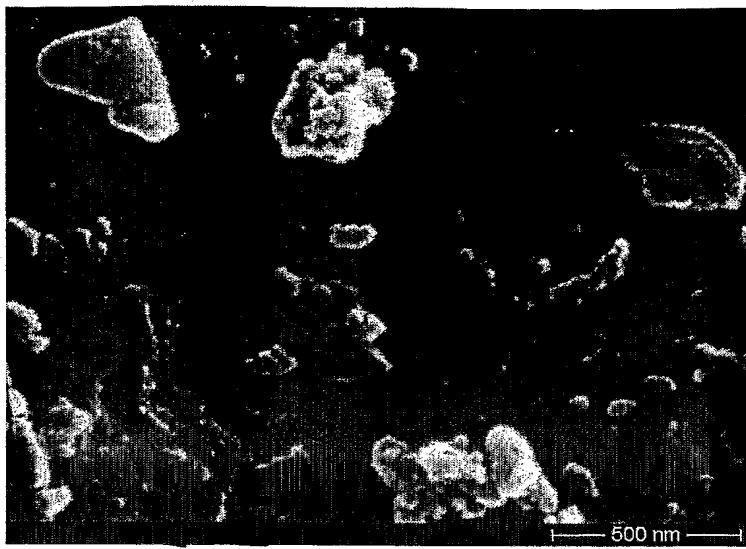


Fig. 5

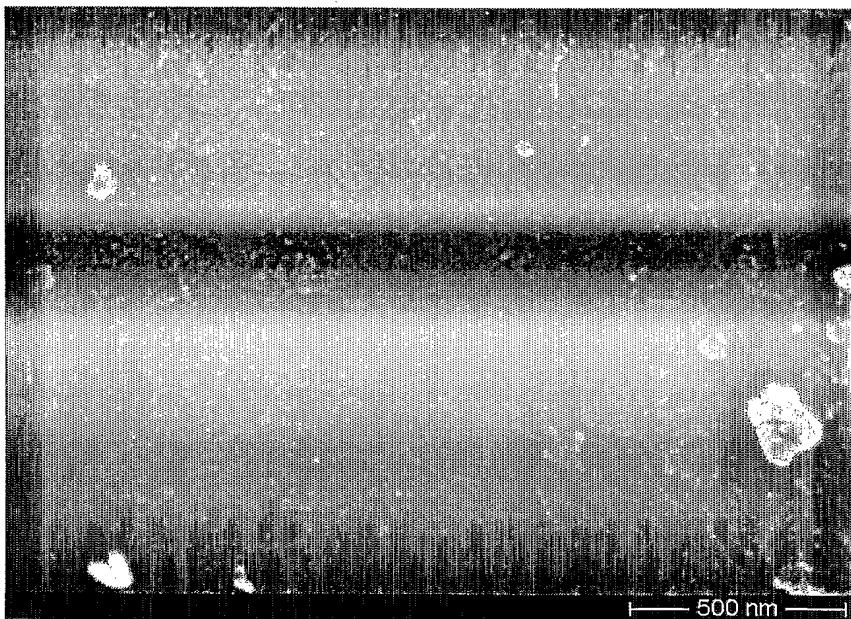
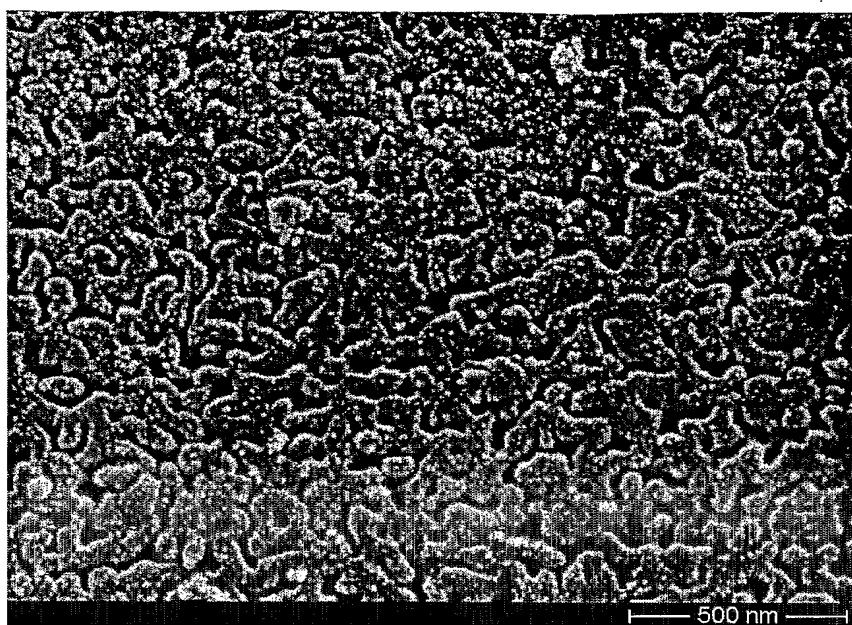
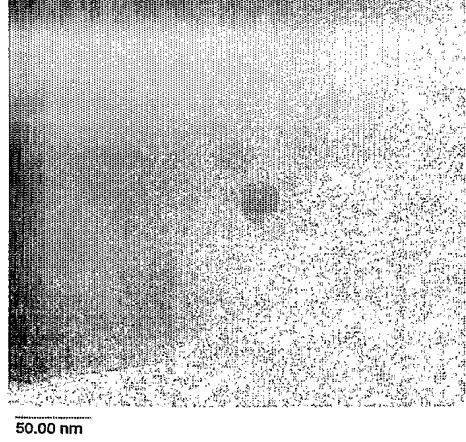


Fig. 6



**Fig. 7**



**Fig. 8**

Fig. 9 :

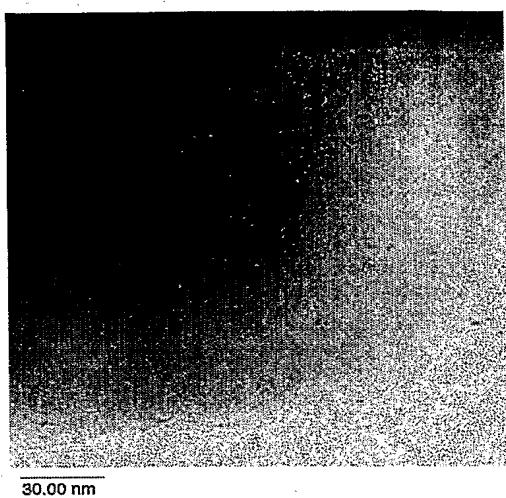


Fig 10

